

M/41425-US

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

9

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 69/10, 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/02007 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Januar 1995 (19.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02083 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 1994 (27.06.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 23 191.8 10. Juli 1993 (10.07.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <u>KRONER</u> , Mathias [DE/DE]; Brucknerstrasse 25, D-67304 Eisenberg (DE). <u>MEYER</u> , Thomas [DE/DE]; Ruthenstrasse 5, D-67459 Bochl-Iggelheim (DE). <u>SCHÖRNICK</u> , Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). <u>HOFMANN</u> , Jürgen [DE/DE]; Münschbuschweg 30c, D-67069 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> <div style="text-align: right;"> AV #3 <i>Se anide</i> </div>	
(54) Title: METHOD OF PREPARING POLYASPARTIC ACID (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYASPARAGINSÄURE (57) Abstract <p>Described is a method of preparing polymers of aspartic acid by heating (a) maleic acid anhydride with (b) acid derivatives of ammonia or adsorption media charged with ammonia, essentially to form hemi-amides of maleic acid or fumaric acid or ammonium salts of the hemi-amides of these acids, followed by thermal condensation of the hemi-amides or their salts, optionally in the presence of co-condensable compounds.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Asparaginsäure durch Erhitzen von (a) Maleinsäureanhydrit mit (b) Säurederivaten des Ammoniaks oder Adsorptionsmitteln, die mit Ammoniak beladen sind, in Substanz unter Bildung von Halbamiden der Maleinsäure oder der Fumarsäure oder der Ammoniumsalze der Halbamide dieser Säuren und anschließende thermische Kondensation der Halbamide oder ihrer Salze gegebenenfalls in Gegenwart von cokondensierbaren Verbindungen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Asparaginsäure durch thermische Kondensation von Halbamiden der Maleinsäure, Fumarsäure oder der Ammoniumsalze der Halbamide dieser Säuren, gegebenenfalls in Gegenwart von kokondensierbaren Verbindungen.

Aus der JP-A-85/197646 ist die Herstellung DL-Asparagin durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit wäßrigem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid bekannt. Die Umsetzung wird beispielsweise in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 110°C durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden erhält man eine Ausbeute von 69 % der Theorie an DL-Asparagin.

Aus der EP-B-0256366 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginamidsäure und ihren Salzen bekannt, bei dem man Maleinsäure und Ammoniak im Molverhältnis 1:1 bis 1,5 bei Temperaturen von 125 bis 140°C umsetzt und die Säuren gegebenenfalls in ihre Salze überführt. Bei der Umsetzung kann man auch von Maleinsäureanhydrid ausgehen, stellt jedoch daraus zunächst durch Zugabe von Wasser Maleinsäure her.

Aus Annalen der Chemie, Band 259, Seite 138 (1890) ist die Herstellung von Maleinsäureamid durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Maleinsäureanhydrid in Benzol bekannt. Gemäß den Angaben in Compt.rend., Band 31, 433 (1850) erhält man bei der trockenen Destillation von Ammoniumsalzen der Fumarsäure, Äpfelsäure und Maleinsäure Polymerisate.

Aus der US-A-4,696,981 ist bekannt, durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung auf Ammoniumsalze oder Amide von Maleinsäure, Fumarsäure oder Äpfelsäure Polyaminosäuren herzustellen. Wenn die Kondensation in Gegenwart von Aminocarbonsäuren durchgeführt wird, entstehen Copolykondensate.

Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten DE-Anmeldung P 43 00 020.7 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Asparaginsäure bekannt, bei dem man zunächst auf festes oder geschmolzenes Maleinsäureanhydrid gasförmigen Ammoniak einwirken läßt und die dabei entstehenden Halbamide von Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Ammoniumsalze bei Temperaturen oberhalb von 100°C

2

thermisch kondensiert und die Kondensate gegebenenfalls hydrolysiert.

Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Ammoniak in einem organischen Lösemittel zu Maleinsäureamid ist zwar im Labor leicht durchführbar, eignet sich aber nicht für die technische Herstellung, weil die Rückgewinnung der Lösemittel technisch aufwendig ist.

- 10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technisch leicht durchführbares Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Asparaginsäure zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Asparaginsäure durch thermische Kondensation von Halbamiden der Maleinsäure, Fumarsäure oder der Ammoniumsalze der Halbamide dieser Säuren, gegebenenfalls in Gegenwart von cokondensierbaren Verbindungen, wenn man die Halbamide und die Ammoniumsalze der Halbamide durch Erhitzen von

20

- a) Maleinsäureanhydrid mit
- b) Säurederivaten des Ammoniaks oder Adsorptionsmitteln, die mit Ammoniak beladen sind,

- 25 in Substanz herstellt und sie gegebenenfalls vor der Kondensation reinigt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt man

- a) Maleinsäureanhydrid mit
- 30 b) Ammoniumsalzen

um. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird

- 35 a) Maleinsäureanhydrid mit
- b) Umsetzungsprodukten aus Ammoniak und Kohlendioxid umgesetzt oder man verwendet als Komponente
- b) mit Ammoniak beladene Adsorptionsmitteln wie Aktivkohle, Kieselgel oder Zeolith.

40

Bei der thermischen Kondensation der Halbamide oder der Ammoniumsalze der Halbamide von Maleinsäure und Fumarsäure entstehen zunächst Polyaspartimide, die in wäßrigen Lösungen oder nach Zusatz von Basen leicht zu den entsprechenden Polyasparaginsäuren oder

45 den Salzen hydrolysiert werden können.

3

Zur Herstellung der Halbamide der Maleinsäure oder Fumarsäure sowie ihrer Ammoniumsalze geht man von

- a) Maleinsäureanhydrid aus, das beispielsweise in Form von Schuppen, Briketts, Pellets, Granulat, Pulver oder als Schmelze vorliegen kann.

Als Komponente b) werden erfindungsgemäß Säurederivate des Ammoniaks oder Adsorptionsmittel eingesetzt, die mit Ammoniak beladen sind, wobei die Umsetzung in Substanz erfolgt, d.h. in Abwesenheit von inerten Löse- oder Verdünnungsmitteln. Die Säurederivate des Ammoniaks oder die mit Ammoniak beladenen Adsorptionsmittel besitzen jeweils positive Werte für die Bildungsenthalpie, d.h. ihre Bildung ausgehend von Ammoniak verläuft exotherm, während die Zersetzung der Säurederivate des Ammoniaks oder die Desorption von Ammoniak aus den Adsorptionsmitteln ein endothermer Prozeß ist.

Unter Säurederivaten des Ammoniaks sollen beispielsweise alle Umsetzungsprodukte aus Ammoniak und anorganischen oder organischen Säuren verstanden werden. Als anorganische Säuren kommen beispielsweise Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff, Schwefelsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Betracht. Thermisch stabile Säurederivate des Ammoniaks, z.B. solche aus starken Mineralsäuren und Ammoniak, geben erst bei relativ hohen Temperaturen Ammoniak ab. Beispiele hierfür sind Diammoniumhydrogenphosphat, das erst bei Temperaturen von etwa 90°C mit Maleinsäureanhydrid reagiert. Bei Einsatz von Ammoniumchlorid als Verbindung der Komponente b) beträgt die Reaktionstemperatur mit Maleinsäureanhydrid etwa 140°C. Säurederivate des Ammoniaks mit schwachen Säuren, z.B. Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure oder Essigsäure, reagieren schon bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. in dem Bereich von 40 bis 80°C.

Von besonderem Interesse als Verbindung der Komponente b) sind Umsetzungsprodukte aus Ammoniak und Kohlendioxid. Hierbei handelt es sich um Kohlensäurederivate des Ammoniaks, die Ammoniak salzartig oder kovalent gebunden enthalten. Salzartige Derivate sind beispielsweise Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbammat. Kovalent gebundene Kohlensäurederivate sind beispielsweise Harnstoff, N-Alkylharnstoffe, Urethane, Carbonsäure, Alkylcarbamate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbamate, Ammoniumcarbammat, Isocyansäure, Cyansäure, Cyanursäure, Ammoniumcyanat, Biuret, Acetylharnstoff, Guanidin, Guanidiniumnitrat, Guanidinhydrogencarbonat, Semicarbazid, Cyanamid, Calciumcyan-

amid, Dicyandiamid, Biguanid, Nitroguanidin, Aminoguanidin, Allophanate, Melamin, Amidinharnstoff, Cyanharnstoff und Thioharnstoff. Außerdem eignen sich als Verbindung der Komponente b) Formamid, Acetamid, Urotropin, Monoammoniumdihydrogenphosphat, Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat. Besonders bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Komponente b) sind Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbaminat.

Als Verbindungen b) kommen außerdem mit Ammoniak beladene Adsorptionsmittel in Betracht. Stoffe dieser Art werden beispielsweise dadurch erhalten, daß man Ammoniak über feste Adsorbentien leitet. Geeignete Adsorbentien sind beispielsweise Aktivkohle, Zeolith, Aluminiumoxid, Kieselgel, Ammoniumnitrat als Diverssche Flüssigkeit, saure Ionenaustauscher, Chloride von Calcium, Cobalt, Zink, Kieselgur, Kieselsäure, Wasserglasgel, Eisenhydroxid, Aluminiumhydroxid, Tonerden, Titandioxid, Eisenoxid, Zeolith und Bentonit.

Als Verbindungen b) können außerdem Metallsalze eingesetzt werden, die Ammoniak komplex gebunden enthalten, beispielsweise Eisen-(II)-ammoniumsulfat, Kupfer-Tetramin-Komplexe und Nickel-II-hexamin-Komplexe.

Gegenüber der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit gasförmigem Ammoniak in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln besteht der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß die Reaktionspartner a) und b) bei niedrigen Temperaturen, z.B. in dem Bereich von 0 bis etwa 30°C, gemischt werden können, ohne daß eine merkliche Reaktion eintritt. Durch Erhöhung der Temperatur der Mischung, z.B. auf Werte von 40 bis 100°C wird die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit den Verbindungen der Gruppe b) ausgelöst und kann bei Temperaturen bis zu 140°C zu Ende geführt werden. Falls jedoch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit gewünscht wird, kann die Umsetzung der Verbindungen a) und b) bei Temperaturen durchgeführt werden, bei denen die Kondensation beginnt bzw. abläuft, d.h. in dem Temperaturbereich von 140 bis 350°C. Die Bildung des Monomeren und die Kondensation erfolgen dann in einer Verfahrensstufe. Die Umsetzung kann bei Normaldruck, unter vermindertem Druck oder auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Um beispielsweise bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Ammoniumcarbaminat ein Entweichen des bei dem Zerfall von Ammoniumcarbaminat entstehenden Kohlendioxids zu verhindern, kann die Umsetzung in geschlossenen Apparaturen durchgeführt werden. So ist es beispielsweise möglich, Maleinsäureanhydrid in geschmolzenem Ammoniumcarbaminat zu lösen und die Ammoniumcarbaminatschmelze als Lösemittel und Verdünnungsmittel für die Umsetzung zu verwenden. Dies hat den besonderen Vorteil, daß die

5

Umsetzungen in Reaktoren durchgeführt werden können, die mit einem Rührer ausgestattet sind. Das überschüssige Ammoniumcarbaminat kann nach der Umsetzung durch Entspannen des Reaktionsgemisches wieder entfernt werden, so daß das Maleinsäureamid in Form eines Feststoffs zurückbleibt. Ammoniumcarbaminat kann auch in situ erzeugt werden, indem man beispielsweise Maleinsäureanhydrid in dem Temperaturbereich von 20 bis 140°C unter Druck mit gasförmigem Kohlendioxid versetzt und dann Ammoniak aufpreßt. Man kann jedoch auch zunächst in einem Reaktionsraum Kohlendioxid mit Ammoniak zu Ammoniumcarbaminat umsetzen und es dann in einem anderen Reaktor mit Maleinsäureanhydrid zur Reaktion bringen. Das bei der Umsetzung freigesetzte Kohlendioxid wird dann in den ersten Reaktionsraum zurückgeführt, in dem es wieder mit Ammoniak zu Ammoniumcarbaminat reagieren kann.

15

Das Molverhältnis von Maleinsäureanhydrid : Ammoniak, das aus dem Säurederivat oder den Adsorptionsmitteln frei wird, kann innerhalb eines weiten Bereichs variiert werden und beträgt beispielsweise 1:0,9 bis 1:2, bevorzugt 1:1 bis 1:1,3. Maleinsäureamid und das Ammoniumsalz von Maleinsäuremonoamid schmelzen endotherm in dem Temperaturbereich von etwa 100 bis 140°C zu einer gelblichen, niedrigviskosen Schmelze, die ab 145°C exotherm polykondensiert. Dabei entweichen gasförmige Bestandteile u.a. Ammoniak und Wasser. Im Verlauf der Polykondensation nimmt die Viskosität der Reaktionsmasse schnell zu, so daß ein zähes, klebriges Harz gebildet wird, das beim weiteren Tempern zu einer spröden Masse erstarrt, die leicht pulverisiert werden kann. Die Umsetzung der Komponenten a) und b) wird vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 140°C durchgeführt. Danach erfolgt die Kondensation der Umsetzungsprodukte aus a) und b) bei Temperaturen bis zu 350°C. Das Mischen der Komponente a) und b) kann - insbesondere dann, wenn besonders stabile Verbindungen b) vorliegen, auch bei Temperaturen erfolgen, bei denen die Polykondensation durchgeführt wird, d.h. in dem Temperaturbereich von 140 bis 350°C, vorzugsweise 150 bis 250°C.

Die Polykondensation verläuft beispielsweise dann besonders günstig, wenn die Umsetzungsprodukte aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniumsalzen vor der Polykondensation einer Reinigung unterzogen werden. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man das rohe Maleinsäureamid oder dessen Ammoniumsalze in Wasser unter Zugabe von Natronlauge in eine wäßrige Natriumsalzlösung überführt und den nicht chemisch gebundenen Ammoniak aus der wäßrigen Lösung austreibt. Die ammoniakfreie Natriumsalzlösung von Maleinsäuremonoamid wird dann durch Zusatz von beispielsweise Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Dabei fällt das Maleinsäuremonoamid in Form eines weißen Pulvers aus. Es wird von der Mutterlauge

6

- abgetrennt, getrocknet und beispielsweise in dem Temperaturbereich von 140 bis 250°C polykondensiert. Bei der Herstellung von Maleinsäureamid sowie bei der Polykondensation können Verarbeitungshilfsmittel zugesetzt werden. Solche Verarbeitungshilfsmittel bewirken, daß die Maleinsäureamidteilchen nicht verbacken, sondern immer leicht rieselfähig bleiben. Verarbeitungshilfsmittel können auch die Schmelzviskosität des Polykondensates erniedrigen bzw. als Trennmittel dienen, um es pulverförmig zu halten. Beispiele solcher Verarbeitungs- oder Prozeßhilfsmittel sind beispielsweise Waschmittelinhaltsstoffe wie nichtionische, anionische oder kationische Tenside, Fettsäuren, Pflanzenöle und Talkum. Falls sie eingesetzt werden, verwendet man bis zu 5 Gew.-% der Prozeßhilfsmittel, bezogen auf das entstehende Polykondensat.
- 15 Als Apparate zur Handhabung von Pulvern eignen sich beispielsweise Schaufelmischer, einwellige und zweiwellige Extruder, Fließbett, Wirbelbett, ungerührtes oder gerührtes Festbett, Drehrohr, Konusmischer, Taumelmischer, Doppelkonusmischer, Silo, Rohrreaktor, Rührkessel (besonders mit Kreuzbalkenrührer), be-
- 20 heizte bzw. wärmeisolierte Förderbänder, Kneter, Trommel- und Pflugscharmischer.

- Um die Polykondensation von Maleinsäuremonoamiden zu erleichtern und die biologische Abbaubarkeit der Kondensationsprodukte zu erhöhen, kann man bei der Polykondensation verschiedener Additive mitverwenden. Beispielsweise eignen sich sauer oder basisch reagierende Stoffe in Mengen von 0,01 bis 200 Mol-%, bezogen auf Maleinsäureamid. Solche Stoffe sind beispielsweise Mineralsäuren wie Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphor-
- 30 rige Säure, unterphosphorige Säure, Polyphosphorsäure, Bortrifluorid, Bortrichlorid, Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Aluminiumoxid, Zinkchlorid, Eisen-III-chlorid, Eisen-II-sulfat, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure und Aluminiumsulfat. Geeignete basische Additive sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,
- 35 Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumsilikat und Natriumsilikat, Calciumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid und Magnesiumcarbonat. Die Additive werden beispielsweise bevorzugt bei einer zweistufigen Verfahrensweise in der 2. Stufe eingesetzt, bei der in der 1. Stufe
- 40 die Bildung der Halbamide und in der 2. Stufe die Kondensation erfolgt.

- Die Kondensation der aus a) und b) erhaltenen Umsetzungsprodukte zu Polymerisaten der Asparaginsäure kann auch in Gegenwart von
- 45 Verbindungen vorgenommen werden, die mit den Halbamiden bzw. Ammoniumsalzen der Halbamide von Maleinsäure oder Fumarsäure cokondensierbar sind. Geeignete cokondensierbare Verbindungen sind

7

beispielsweise alle Aminosäuren, Carbonsäuren, Anhydride mehrbasischer Carbonsäuren, Alkohole, Amine, alkoxylierte Alkohole, alkoxylierte Amine, Amino Zucker, Kohlenhydrate, Zuckercarbonsäuren und/oder nicht-proteinogene Aminosäuren. Bezogen auf ein Teil 5 der Umsetzungsprodukte aus den Komponenten a) und b) verwendet man die cokondensierbaren Verbindungen in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%.

Bei der Polykondensation der Halbamide der Maleinsäure, Fumar- 10 säure oder der Ammoniumsalze dieser Halbamide entstehen zunächst Polyasparaginsäureimide, die in wäßrigem Medium bei pH-Werten oberhalb von 8 leicht hydrolysiert und in die entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalze von Polyasparaginsäure überführt werden können. Die Kondensationsprodukte werden in Form der Alkali- oder 15 Ammoniumsalze beispielsweise als Waschmitteladditiv zu phosphatarmen (hierunter sollen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen mit einem Phosphatgehalt von höchstens 25 Gew.-% verstanden werden) und phosphatfreien, festen oder flüssigen Reinigungsmitteln in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelfor- 20 mulierung, als Zusatz zu Geschirrspülmitteln oder auch als Scale-Inhibitor in Mengen von etwa 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf das zu behandelnde wäßrige Medium verwendet. Die Kondensate können auch als Dispergiermittel für feste, anorganische oder organische Teilchen in Wasser verwendet werden.

25 Die in den Beispielen angegebenen K-Werte wurden in Form der Polyasparaginsäureimide nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 48 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 1 gew.-%iger Lösung in Dimethylformamid oder in Form der Natriumsalze der Polyasparaginsäuren in 1%iger Lösung in Wasser bei pH 7 und 25°C bestimmt. 30

Die Molgewichtsmittelwerte M_w werden mittels GPC bestimmt (Eichung durch Polyacrylatstandards). Sie liegen im Bereich 500 bis 30.000, bevorzugt 600 bis 10.000. Das Verhältnis von Gewichtsmittelwert zu Zahlenmittelwert M_w/M_n beträgt üblicherweise 1,7 bis 2,3. 35

Beispiele 1 bis 3

40 In einem 1-Liter fassenden Rundkolben werden 98 g (1 mol) Maleinsäureanhydrid in Schuppenform mit der in der Tabelle jeweils angegebenen Menge an Ammoniumsalz bei einer Temperatur von 20°C vermischt und für 1,5 Stunden bei Raumtemperatur an einem Rotationsverdampfer unter Rotation belassen. Danach wird die Temperatur 45 des Reaktionsgemisches auf 40°C erhöht. Dabei entweicht CO_2 . Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 40°C beim Rotationsverdampfer durchmischt und anschließend mit den in Tabelle 1 jeweils angege-

8

benen Mengen an Ammoniumverbindung versetzt. Die Temperatur wird unmittelbar darauf auf 60°C erhöht. Falls beim Zerfall der Ammoniumverbindung Wasser entsteht, wird die pulverförmige Mischung im Wasserstrahlvakuum zu einem weißen Pulver getrocknet.

5

Das so erhältliche Maleinsäureamid schmilzt bei einer Temperatur von 140 bis 145°C zu einer gelben Masse, die durch Erhitzen auf eine Temperatur von 200°C zu einem zähen, schaumigen, gelb-roten Harz kondensiert wird, das bei längerem Tempern glasig erstarrt und selbst in heißem Zustand leicht pulverisiert werden kann. Der K-Wert der jeweils erhaltenen Polykondensate ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Polykondensat in der Na-Form bedeutet, daß aus dem Polyaspartimid durch Behandlung mit wäßriger NaOH das Na-Salz der Polyasparaginsäure hergestellt wird. Der K-Wert dieses Salzes wird dann gemessen.

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Ammoniumver- bindung in der Vorlage	Zusatz an Ammoniumver- bindung nach 2-stündiger Reaktion	Trocknung des Um- setzung- produk- tes	K-Wert des Polykonden- sates in der	
				Imid-Form	Na-Form
1	87 g (1,1 mol) Am- moniumhydro- gencarbonat	8 g Ammonium- hydrogencar- bonat	ja	14	16
2	0,55 mol 52 g Ammonium- carbonat	5 g Ammonium- carbonat	ja	14	16
3	0,55 mol 43 g Ammoni- umcarbaminat	4 g Ammonium- carbaminat	nein	14	16

35

Beispiel 4

100 g Maleinsäureamid, das gemäß den Angaben in Beispiel 3 durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Ammoniumcarbaminat hergestellt worden ist, wird in 200 ml Wasser aufgeschlämmt. Durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge bis zu einem pH-Wert 7 wird das Natriumsalz des Maleinsäuremonoamids hergestellt. Nachdem sich alles gelöst hat, wird überschüssiges Ammoniak im Vakuum ausgetrieben. Die wäßrige Lösung wird dann mit konzentrierter wäßriger Salzsäure angesäuert, bis sie einen pH-Wert 2 aufweist.

9

Es entsteht ein pulveriger Niederschlag, der abgesaugt und an der Luft getrocknet wird.

100 g des gereinigten Maleinsäuremonoamids werden in einem 1-Liter fassenden Rundkolben am Rotationsverdampfer bei einem Druck von 15 mbar auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Durch Steigerung der Temperatur auf 200°C erfolgt die Polykondensation innerhalb von 2 Stunden. Die zunächst entstehende dünnflüssige Schmelze wird zunehmend viskoser. Nach 2 Stunden ist die Polykondensation beendet. Der K-Wert der Imid-Form beträgt 16, der K-Wert der Na-Form 19 (Na-Salz der Polyasparaginsäure).

Beispiele 5 und 6

15 In einen Doppelwellenextruder, der einen Durchmesser von 28 mm und 8 geschlossene Einheiten hat, werden aus zwei Dosiereinrichtungen Maleinsäureanhydrid in Schuppenform und die in Tabelle 2 angegebenen Ammoniumverbindungen jeweils über Schnecken zudosiert. Im Mischungsteil des Extruders beträgt die Temperatur 20 40°C, in der Reaktormitte 60°C und am Extruderausgang 80°C. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten wurden auf 150 Upm eingestellt. Man erhielt ein weißes Pulver, das in einer flachen Schale bei 200°C polykondensiert wurde. Die Polykondensate hatten die in Tabelle 2 angegebenen K-Werte.

25

Tabelle 2

30		MSA (kg/h)	Ammonium- carbonat (kg/h)	Ammonium- carbaminat (kg/h)	K-Wert des Polymeren in der	
					Imid-Form	Na-Form
	Beispiel 5	2,97	1,59	-	14	16
35	Beispiel 6	2,97	-	1,17	14	16

Beispiel 7

40 In einem 1-Liter fassenden Rundkolben werden 98 g (1 mol) Maleinsäureanhydrid und 1,0 mol Harnstoff vorgelegt und auf eine Temperatur von 70°C erwärmt. Der Harnstoff löst sich unter Rühren im geschmolzenen Maleinsäureanhydrid nach etwa 1 Stunde zu einer klaren Reaktionsmischung, die dann auf 100°C erwärmt wird. Um das 45 Reaktionsgemisch zu kondensieren, wird der Kolbeninhalt 1 Stunde bei 150°C gehalten, wobei die gesamte Masse zu einem Schaum er-

10

starrrt. Der K-Wert des Polykondensates in der Imid-Form beträgt 12.

Beispiel 8

5

- In einem 1-Liter fassenden Rundkolben werden 98 g (1 mol) Maleinsäureanhydrid in Schuppenform und 77 g (1 mol) Ammoniumacetat eingefüllt und langsam auf eine Temperatur von 85°C unter Durchmischen am Rotationsverdampfer erwärmt. Innerhalb einer halben
- 10 Stunde erstarrt der anfangs breiige Kolbeninhalt zu einer weißen Kristallmasse, die noch für weitere 2 Stunden unter Rotation des Kolbens bei einer Temperatur von 85°C gehalten wird. Durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuumms wird die freigesetzte Essigsäure entfernt. Das rohe Maleinsäureamid wird anschließend in einer flachen
- 15 Glasschale zunächst langsam auf eine Temperatur von 80°C erhitzt, wobei eine Entwässerung eintritt. Die Polykondensation wird danach durch vorsichtiges Erhitzen des getrockneten Maleinsäureamids auf eine Temperatur von 200°C abgeschlossen. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stunde bei 200°C gehalten. Das so erhält-
- 20 liche Polyasparaginsäureimid hat einen K-Wert von 13 und in der Na-Form von 15 (Na-Salz der Polyasparaginsäure).

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Asparaginsäure durch thermische Kondensation von Halbamiden der Maleinsäure, Fumarsäure oder der Ammoniumsalze der Halbamide dieser Säuren, gegebenenfalls in Gegenwart von cokondensierbaren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Halbamide und die Ammoniumsalze der Halbamide durch Erhitzen von
- (a) Maleinsäureanhydrid mit
- (b) Säurederivaten des Ammoniaks oder Adsorptionsmitteln, die mit Ammoniak beladen sind,
- in Substanz herstellt und sie gegebenenfalls vor der Kondensation reinigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (a) Maleinsäureanhydrid mit
- (b) Ammoniumsalzen umsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (a) Maleinsäureanhydrid, mit
- (b) Umsetzungsprodukten aus Ammoniak und Kohlendioxid umsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Adsorptionsmittel Aktivkohle oder Zeolith einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von (a) mit (b) bei Temperaturen von 0 bis 140°C und die anschließende Kondensation bei Temperaturen bis zu 350°C durchgeführt wird.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G69/10 C08G69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 256 366 (BAYER) 24 February 1988 cited in the application ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 056 (C-331) 6 March 1986 & JP,A,60 197 646 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK) 7 October 1985 cited in the application see abstract ---	
A	US,A,4 590 260 (K. HARADA) 20 May 1986 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1994

Date of mailing of the international search report

- 9.11.94 -

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0256366	24-02-88	DE-A- 3626672	11-02-88
		DE-A- 3775138	23-01-92
		US-A- 4839461	13-06-89

US-A-4590260	20-05-86	JP-A- 60203636	15-10-85
		CA-A- 1224776	28-07-87

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G69/10 C08G69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 256 366 (BAYER) 24. Februar 1988 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 056 (C-331) 6. März 1986 & JP,A,60 197 646 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK) 7. Oktober 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	
A	US,A,4 590 260 (K. HARADA) 20. Mai 1986 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"P" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 9. 11. 94 -

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0256366	24-02-88	DE-A- 3626672	11-02-88
		DE-A- 3775138	23-01-92
		US-A- 4839461	13-06-89

US-A-4590260	20-05-86	JP-A- 60203636	15-10-85
		CA-A- 1224776	28-07-87
